



REC'D 12 MAY 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 13 232.5

**Anmeldetag:** 19. März 2003

**Anmelder/Inhaber:** Technische Universität Dresden, 01069 Dresden/DE

**Bezeichnung:** Photoaktives Bauelement mit organischen Schichten

**IPC:** H 01 L 51/00

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. April 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Stremme

## **Zusammenfassung**

### **Photoaktives Bauelement mit organischen Schichten**

Die Erfindung betrifft ein photoaktives Bauelement, insbesondere eine Solarzelle, bestehend aus organischen Schichten und vom Aufbau her aus einer oder mehreren aufeinander gestapelten pi-, ni-, und/oder pin-Dioden. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie zumindest eine p- oder n-dotierte Transportschicht mit einer größeren optischen Bandlücke als die photoaktive Schicht umfassen. Die einzelnen Dioden zeichnen sich durch eine hohe interne Quantenausbeute aus, können aber optisch dünn sein (Peak Absorption < 80%) (Anspruch 1). Erfindungsgemäß wird nun eine hohe externe Quantenausbeute dadurch erreicht, dass entweder der optische Weg des einfallenden Lichts in den Dioden durch die Anwendung von Lichtfallen vergrößert wird (Anspruch 4) oder dass mehrere dieser Dioden aufeinandergestapelt werden (Anspruch 2), wobei der Übergang zwischen zwei Dioden durch die Verwendung von Übergangsschichten zwecks erhöhter Rekombination und Generation erleichtert sein kann. Für beide Varianten ergeben sich eine Reihe spezifischer Vorteile aus der Verwendung der dotierten Transportschichten mit großer Bandlücke.

Abbildung 1

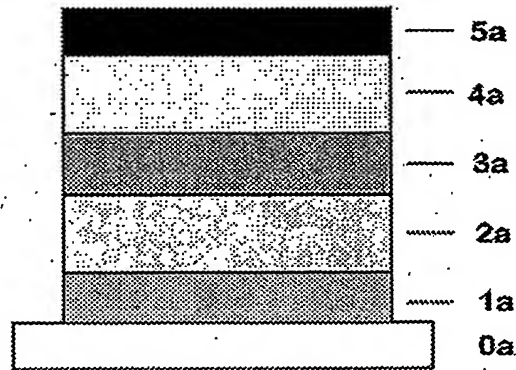
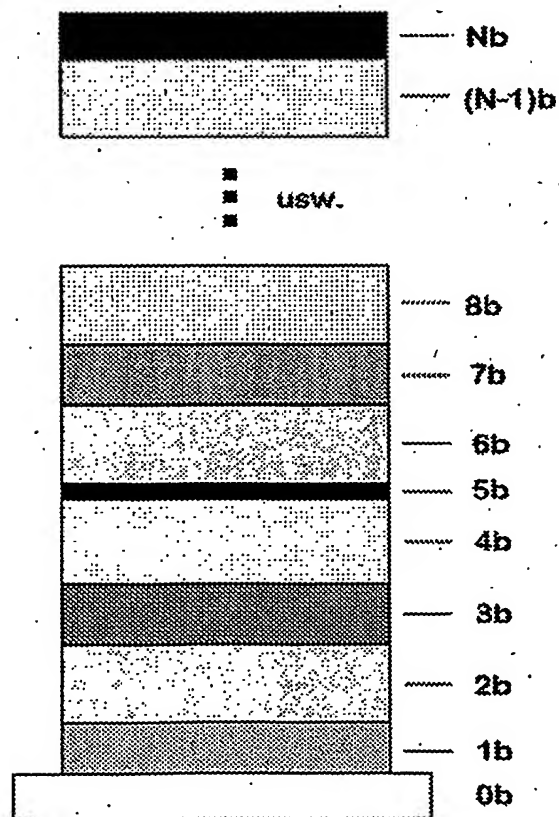


Abbildung 2



## Photoaktives Bauelement mit organischen Schichten

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein photoaktives Bauelement, insbesondere eine Solarzelle, mit hoher interner Quantenausbeute, bestehend aus einer Folge von organischen Dünnschichten und Kontaktschichten.

Seit der Demonstration der ersten organischen Solarzelle mit einem Wirkungsgrad im Prozentbereich durch Tang et al. 1986 [C.W. Tang et al. Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1986)], werden organische Materialien intensiv für verschiedene elektronische und optoelektronische Bauelemente untersucht. Organische Solarzellen bestehen aus einer Folge dünner Schichten (typischerweise 1 nm bis 1  $\mu$ m) aus organischen Materialien, welche bevorzugt im Vakuum aufgedampft oder aus einer Lösung aufgeschleudert werden. Die elektrische Kontaktierung erfolgt in der Regel durch Metallschichten und/oder transparente leitfähige Oxide (TCOs).

Eine Solarzelle wandelt Lichtenergie in elektrische Energie um. Im Gegensatz zu anorganischen Solarzellen werden bei organischen Solarzellen durch das Licht nicht direkt freie Ladungsträger erzeugt, sondern es bilden sich zunächst Exzitonen, also elektrisch neutrale Anregungszustände (gebundene Elektron-Loch-Paare). Erst in einem zweiten Schritt werden diese Exzitonen in freie Ladungsträger getrennt, die dann zum elektrischen Stromfluß beitragen.

Der Vorteil solcher Bauelemente auf organischer Basis gegenüber den konventionellen Bauelementen auf anorganischer Basis (Halbleiter wie Silizium, Galliumarsenid) sind die teilweise extrem hohen optischen Absorptionskoeffizienten (bis zu  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), so dass sich die Möglichkeit bietet, mit geringem Material- und Energieaufwand sehr dünne Solarzellen herzustellen. Weitere technologische Aspekte sind die niedrigen Kosten, die Möglichkeit, flexible großflächige Bauteile auf Plastikfolien herzustellen, und die nahezu unbegrenzten Variationsmöglichkeiten der organischen Chemie.

Eine in der Literatur bereits vorgeschlagene Realisierungsmöglichkeit einer organischen Solarzelle besteht in einer pin-Diode [Martin Pfeiffer, „Controlled doping of organic vacuum deposited dye layers: basics and applications“, PhD thesis TU-Dresden, 1999.] mit folgendem Schichtaufbau:

0. Träger, Substrat,
1. Grundkontakt, meist transparent,
2. n- Schicht(en) (bzw. p),
3. i- Schicht(en)
4. p- Schicht(en) (bzw. n),
5. Deckkontakt.

Hierbei bedeutet n bzw. p eine n- bzw. p-Dotierung, die zu einer Erhöhung der Dichte freier Elektronen bzw. Löcher im thermischen Gleichgewichtszustand führt. In diesem Sinne sind derartigen Schichten primär als Transportschichten zu verstehen. Eine oder mehrere i-Schicht(en) können hierbei Schichten sowohl aus einem Material, als auch aus sogenannten interpenetrierenden Netzwerken bestehen. Das durch den transparenten Grundkontakt einfallende Licht erzeugt in der i-Schicht bzw. in der n-/p-Schicht Exzitonen. Diese Exzitonen können nur durch sehr hohe elektrische Felder oder an geeigneten Grenzflächen getrennt werden. In organischen Solarzellen stehen ausreichend hohe Felder nicht zur Verfügung, so dass alle Erfolg versprechenden Konzepte für organische Solarzellen auf der Exzitonentrennung an photoaktiven Grenzflächen beruhen. Die Exzitonen gelangen durch Diffusion an eine derartige aktive Grenzfläche, wo Elektronen und Löcher voneinander getrennt werden. Diese kann zwischen der p- (n-) Schicht und der i-Schicht bzw. zwischen zwei i-Schichten liegen. Im eingebauten elektrischen Feld der Solarzelle werden die Elektronen nun zum n-Gebiet und die Löcher zum p-Gebiet abtransportiert.

Da durch das Licht immer erst Exzitonen erzeugt werden und noch keine freien Ladungsträger, spielt die rekombinationsarme Diffusion von Exzitonen an die aktive Grenzfläche eine kritische Rolle bei organischen Solarzellen. Um einen Beitrag zum Photostrom zu leisten, muss daher in einer guten organischen Solarzelle die Exzitonendiffusionslänge die typische Eindringtiefe des Lichts deutlich übersteigen, damit der überwiegende Teil des Lichts genutzt werden kann. Strukturell und bezüglich der chemischen Reinheit perfekte organische Kristalle oder Dünnschichten erfüllen durchaus dieses Kriterium. Für großflächige Anwendungen ist allerdings die Verwendung von monokristallinen organischen Materialien nicht möglich und die Herstellung von Mehrfachsichten mit ausreichender struktureller Perfektion ist bis jetzt noch sehr schwierig.

Statt die Exzitonendiffusionslänge zu vergrößern, kann man auch den mittleren Abstand bis zur nächsten Grenzfläche verkleinern. Aus WO 00/33396 ist die Bildung eines sogenannten interpenetrierenden Netzwerkes bekannt: Eine Schicht enthält eine kolloidal gelöste Substanz, die so verteilt ist, dass sich ein Netzwerk bildet, über das Ladungsträger fließen können (Perkolationsmechanismus). Die Aufgabe der Lichtabsorption übernimmt in einem solchen Netzwerk entweder nur eine der Komponenten oder auch beide. Der Vorteil dieser Mischschicht ist, dass die erzeugten Exzitonen nur einen sehr kurzen Weg zurücklegen müssen bis sie an eine Domänengrenze gelangen, wo sie getrennt werden. Der Abtransport der Elektronen bzw. Löcher erfolgt getrennt in der gelösten Substanz bzw. in der übrigen Schicht. Da in der Mischschicht die Materialien überall miteinander im Kontakt sind, ist bei diesem Konzept entscheidend, dass die getrennten Ladungen eine lange Lebensdauer auf dem jeweiligen Material besitzen und von jedem Ort aus geschlossene Perkolationspfade für beide Ladungsträgersorten zum jeweiligen Kontakt hin vorhanden sind. Mit diesem Ansatz konnten Wirkungsgrade von 2,5% erreicht werden [C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Advanced Functional Materials* 11, 15 (2001)].

Weitere bekannte Ansätze zur Realisierung bzw. Verbesserung der Eigenschaften von organischen Solarzellen sind im Folgenden aufgezählt:

- 1.) Ein Kontaktmetall hat eine große und das andere eine kleine Austrittsarbeit, so dass mit der organischen Schicht eine Schottky-Barriere ausgebildet wird [US 4127738].
- 2.) Die aktive Schicht besteht aus einem organischen Halbleiter in einem Gel oder Bindemittel [US03844843, US03900945, US04175981 und US04175982]
- 3.) Herstellung einer Transportschicht, die kleine Partikel (Größe 0.01 - 50µm) enthält, welche den Ladungsträgertransport übernehmen [US 5965063].
- 4.) Eine Schicht enthält zwei oder mehr Arten von organischen Pigmenten, die verschiedene spektrale Charakteristika besitzen [JP 04024970].
- 5.) Eine Schicht enthält ein Pigment, das die Ladungsträger erzeugt, und zusätzlich ein Material, das die Ladungsträger abtransportiert [JP 07142751].
- 6.) Polymerbasierende Solarzellen, die Kohlenstoffteilchen als Elektronenakzeptoren enthalten [US05986206]
- 7.) Dotierung von o.g. Mischsystemen zur Verbesserung der Transporteigenschaften in Mehrschichtsolarzellen [Patentantrag - Aktenzeichen: DE 102 09 789.5-33]
- 8.) Anordnung einzelner Solarzellen übereinander (Tandemzelle) [US04461922, US06198091]

und US06198092].

Aus US 5,093,698 ist die Dotierung organischer Materialien bekannt: Durch Beimischung einer akzeptorartigen bzw. donatorartigen Dotiersubstanz wird die Gleichgewichtsladungsträgerkonzentration in der Schicht erhöht und die Leitfähigkeit gesteigert. Nach US 5,093,698 werden die dotierten Schichten als Injektionsschichten an der Grenzfläche zu den Kontaktmaterialien in elektrolumineszierenden Bauelementen verwendet. Ähnliche Dotierungsansätze sind analog auch für Solarzellen zweckmäßig.

Trotz der oben beschriebenen Vorteile bei interpenetrierenden Netzwerken besteht ein kritischer Punkt darin, dass in der Mischschicht geschlossene Transportpfade für sowohl Elektronen als auch Löcher zu ihren jeweiligen Kontakten vorhanden sein müssen. Da außerdem die einzelnen Materialien jeweils nur einen Teil der Mischschicht ausfüllen, verschlechtern sich die Transporteigenschaften für die Ladungsträger im Vergleich zu den reinen Schichten deutlich.

Aufgrund von geringen Exzitonendiffusionslängen bzw. Transport- und Rekombinationsproblemen in interpenetrierenden Netzwerken sind die aktiven Schichtdicken von organischen Solarzellen meist geringer als die Eindringtiefe des Lichtes. Zudem weisen organische Farbstoffe nur einzelne Absorptionsbanden auf, so dass ein Material nie das komplette optische Spektrum abdecken kann. Deswegen ist es wünschenswert so genannte Lichtfallen (light trapping) zu verwenden oder mehrere Zellen aufeinander stapeln zu können. Derartige Stapelzellen wurden erstmals von Yakimov et al. [A. Yakimov, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. **80** (9), 1667 (2002).] realisiert. Sie bestehen aus zwei Schichten pro Einzelzelle und benötigen Rekombinationszentren an der Grenzfläche zwischen den einzelnen Zellen. Bringt man wie Yakimov diese Rekombinationszentren direkt auf das photoaktive Material auf, so sorgen sie nicht nur für die gewünschte Rekombination von Ladungsträgern aus der n-ten Zelle mit entgegen gesetzten Ladungsträgern aus der n+1-ten Zelle, sondern sie bilden auch nicht erwünschte Rekombinationszentren für Exzitonen oder Ladungsträgerpaare aus ein und derselben Zelle. Daraus ergeben sich entweder Rekombinationsverluste oder inaktive Bereiche. Zur Vermeidung dieser Effekte müssen die Schichten dicker gemacht werden als es der Breite der jeweils photoaktiven Zone entspricht, so dass Absorption in Bereichen auftritt, wo sie nicht genutzt werden kann. Ein derartiges Problem tritt in analoger Weise auch in

Einzeldiodenstrukturen auf. Hierbei treten die Rekombinationsverluste jedoch unmittelbar an den Übergängen zwischen aktiver Schicht und Kontaktelektrode auf.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Realisierung von Solarzellen anzugeben, die sowohl aus einzelnen pi-, ni- oder pin-Dioden-Struktur oder aus mehreren aufeinander gestapelten pi-, ni- oder pin-Dioden-Strukturen bestehen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die in den Ansprüchen 1 oder 2 genannten Merkmalen gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand von Unteransprüchen.

Die erfindungsgemäße Solarzellen besteht sowohl aus einer einzelnen pi-, ni- oder pin-Dioden-Struktur (entsprechend Anspruch 1, vgl. dazu Abbildung 1) als auch aus mehreren aufeinander gestapelten pi-, ni- oder pin-Dioden-Strukturen (entsprechend Anspruch 2, vgl. dazu Abbildung 2).

Die pi-, ni- bzw. pin-Dioden werden im Folgenden zusammenfassend als pin-Dioden bezeichnet. Hierbei bezeichnet p mindestens eine p-dotierte Schicht (p-Schicht), i mindestens eine im elektrischen Sinne undotierte oder nur vergleichsweise gering dotierte Schicht (i-Schicht), von denen mindestens eine Photonen absorbiert und zur Generation des Stromes beiträgt, und n mindestens eine n-dotierte Schicht (n-Schicht).

Das im Stand der Technik zuletzt beschriebene Problem wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Rekombinationszone bzw. die Kontaktelektrode durch Schichten mit erhöhter Bandlücke (wide-gap Schichten) von den aktiven Bereichen separiert wird, in denen weder Exzitonen noch Minoritätsladungsträger existieren, die rekombinieren könnten. Weiterhin dienen sie dem Schutz der i-Schicht vor destruktiven Einflüssen vor, während und nach der Abscheidung von Kontaktschichten bzw. Rekombinationszonen. Bei den wide-gap Transportschichten (in Abb. 1 als 2a,4a bzw. und in Abb. 2 als 2b,4b,6b,8b usw. bezeichnet) handelt es sich um Materialien, deren Absorptionsverhalten sich wesentlich von dem der aktiven Schichten unterscheidet. Besonders vorteilhaft ist es, wenn sie nur im UV- bzw. UV-nahen Bereich des sichtbaren Sonnenspektrums absorbieren. Somit wird sichergestellt, dass die wesentliche Absorption in den aktiven Schichten stattfindet. Zudem wird erreicht, dass Exzitonen an den Übergängen zu den wide-gap Schichten reflektiert und nicht dem photoaktiven

Prozess entzogen werden. Die Transporteigenschaften in den wide-gap p- bzw. n-Schichten für Majoritätsladungsträger sind durch entsprechende p- bzw. n-Dotierung gegenüber undotierten Schichten entscheidend verbessert, so dass die Schichtdicken in einem weiten Bereich variiert werden können, um das Maximum des optischen Feldes auf die aktiven i-Schichten zu konzentrieren und somit zu optimieren. Die Anforderungen nach Maximierung der eingebauten Spannung in den einzelnen Diodenstrukturen, und nach verlustarmer Rekombination an deren Grenzfläche, wird ebenfalls durch n- bzw. p-Dotierung der wide-gap-Schichten erreicht.

Durch die Möglichkeit, beliebig viele Zellen aufeinander zu stapeln (Anspruch 2), können die einzelnen Zellen so dünn gehalten werden, dass sie nur geringe Rekombinationsverluste und damit eine hohe interne Quantenausbeute aufweisen. Die Zellenstruktur vereint somit einen geringen Serienwiderstand, eine maximale Photospannung und eine optimale Umsetzung des Photonenstroms in einen Photostrom.

Eine vorteilhafte Ausführung einer Struktur einer erfindungsgemäßen organischen Solarzelle nach Prinzip einer Einzeldiodenstruktur beinhaltet folgende Schichten (siehe Abb. 1):

0a.) Träger, Substrat,

1a.) Grundkontakt, meist transparent, mit optionaler organischer oder anorganischer Kontaktvermittlungsschicht

2a.) Ladungsträgertransportschicht (wide-gap), p- bzw. n-dotiert

3a.) aktive Schicht,

4a.) Ladungsträgertransportschicht (wide-gap), n- bzw. p-dotiert

5a.) Deckkontakt., darunter optional organische oder anorganische Kontaktvermittlungsschicht

Demgemäß besteht das Bauelement vorteilhaft aus einer pin- bzw. nip- Schichtstruktur. Die pin- (bzw. nip-) Struktur ihrerseits besteht jeweils aus zwei oder mehr organischen Ladungsträgertransportschichten (2a und 4a) und einem zwischen der organischen Schicht (2a) und der organischen Schicht (4a) befindlichen Schichtsystem (3a), in welchem das Licht absorbiert wird. Weiterhin beinhaltet die komplette Struktur 2 Kontaktschichten (1a und 5a) die jeweils auch als transparente Kontaktschicht ausgeführt sein kann. Die Schichten 2a bzw. 4a sind p bzw. n-dotiert, die Schicht 3a ist undotiert oder sehr gering p- bzw. n-dotiert. Die Schicht 3a ist entweder einkomponentig (abgesehen von der Dotierung) oder es handelt sich um

Mischschichten aus zwei Komponenten entsprechend dem Prinzip interpenetrierender Netzwerke. Die Materialien sind so gewählt, dass Exzitonen an den internen Phasengrenzen in der Mischschicht zwischen den beiden Materialien bzw. an der Grenzschicht zweier Schichten effizient in freie Ladungsträger getrennt werden.

Eine vorteilhafte Ausführung einer Struktur einer erfindungsgemäßen organischen Solarzelle nach Stapelprinzip beinhaltet folgende Schichten (siehe Abb. 2):

0b.) Träger, Substrat,

1b.) Grundkontakt, meist transparent, mit optionaler organischer oder anorganischer Kontaktvermittlungsschicht

2b.) Ladungsträgertransportschicht (wide-gap), p- bzw. n-dotiert

3b.) erste aktive Schicht,

4b.) Ladungsträgertransportschicht (wide-gap), n- bzw. p-dotiert

5b.) Übergangsschicht, Rekombinationszone

6b.) Ladungsträgertransportschicht (wide-gap), p- bzw. n-dotiert

7b.) zweite aktive Schicht,

8b.) Ladungsträgertransportschicht (wide-gap), n- bzw. p-dotiert

usw.

(N-1)b.) Ladungsträgertransportschicht (wide-gap), n- bzw. p-dotiert

Nb.) Deckkontakt., darunter optional organische oder anorganische Kontaktvermittlungsschicht

Demgemäß besteht das Bauelement vorteilhaft aus mindestens zwei gestapelten pin- bzw. nip-Schichtstrukturen. Die pin- (bzw. nip-) Strukturen ihrerseits bestehen jeweils aus zwei oder mehr organischen Ladungsträgertransportschichten (2b und 4b, 6b und 8b usw.) und einem zwischen der organischen Schicht (2b, 6b usw.) und der organischen Schicht (4b, 8b usw.) befindlichen Schichtsystem (3b, 7b usw.), in welchem das Licht absorbiert wird. Weiterhin beinhaltet die komplette Stapelstruktur 2 Kontaktschichten (1b und Nb) sowie jeweils ein Übergangsschichtsystem zwischen n-ten und der n+1-ten pin-(nip-) Zelle, die jeweils auch als transparente Kontaktschicht ausgeführt sein kann. Die Schichten 2b, 6b etc. bzw. 4b, 8b etc. sind p bzw. n-dotiert, die Schicht 3b, 7b etc. ist undotiert oder sehr gering p- bzw. n-dotiert. Die Schicht 3b, 7b etc. ist entweder einkomponentig (abgesehen von der Dotierung) oder es handelt sich um Mischschichten aus zwei Komponenten entsprechend dem Prinzip interpenetrierender Netzwerke. Die Materialien sind so gewählt, dass Exzitonen an den internen Phasengrenzen in

der Mischschicht zwischen den beiden Materialien bzw. an der Grenzschicht zweier Schichten effizient in freie Ladungsträger getrennt werden.

Die Ladungsträgertransportschichten 2b, 4b, 6b etc. müssen nicht photoaktiv sein und können dotiert sein. Erfindungsgemäß ist in jeder Diodenstrukturen mindestens eine der Transportschichten dotiert. Jede Ladungsträgertransportschicht sorgt für den effizienten Abtransport einer Ladungsträgersorte (Löcher bzw. Elektronen). Außerdem trennen sie die aktiven Schichten von den Kontakten bzw. den Rekombinationsschichten 5b, 9b etc. und verhindern damit, dass die Exzitonen oder Ladungsträgerpaare aus einer Diode unerwünschte Rekombinationszentren antreffen.

Zur Veranschaulichung wird die Funktionsweise am Beispiel eines photoaktiven Bauelements, welches aus 2 pin-Zellen besteht erläutert. Einfach und mehrfach pin-Zellen funktionieren analog. Eine derartige Stapelzelle ist in Abb. 3a und deren Energieschema in Abb. 3b dargestellt. Zur besseren Übersicht sei ebenfalls angenommen, dass die Transportschichten, die aktiven Schichten und die Übergangsschichten jeweils nur aus einer Einzelschicht bestehen. Hierbei sollen die aktiven Schichten der ersten pin-Zelle (3b) einen anderen Absorptionsbereich abdecken als die der pin-Zelle zwei (7b), um einen möglichst weiten Spektralbereich auszunutzen. Des Weiteren sei angenommen, dass die aktiven Schichten im Sinne der interpenetrierenden Netzwerke aus einer Mischung je zweier Materialien bestehen. Durch das Licht soll nun in dem undotierten Material der ersten Mischschicht (3b) ein Exziton erzeugt werden. Das Exziton diffundiert in diesem Material bis es an eine Domänengrenze innerhalb der Mischschicht gelangt. Hier wird es getrennt, wobei das Loch auf dem donorartigen Material und das Elektron auf dem akzeptorartigen Material verbleibt. Beide Ladungsträger wandern anschließend zu den entsprechenden dotierten Transportschichten. Hierbei ist ein guter Übergang gewährleistet und die jeweilige Ladungsträgertransportschicht sorgt für den effizienten Transport des Elektrons zum Kontakt (1b) bzw. des Lochs zur Übergangsschicht (5b). Analog vollzieht sich der Vorgang in der zweiten pin-Zelle (6b), (7b), (8b). Nun liegen an den beiden Kontakten (1b), (9b) die Ladungsträger vor. Um jedoch einen Stromfluss zu gewährleisten, müssen die beiden Ladungsträger, welche in Richtung der Übergangsschicht (5b) abgegeben wurden, miteinander rekombinieren, womit der Stromkreis geschlossen ist. Bei dieser Rekombination soll nur ein möglichst geringer Energieverlust auftreten. Dies wird, wie unten näher erläutert, durch die Dotierung von mindestens einer der angrenzenden Transportschichten und ggf. durch Einbau

der Übergangsschicht (5b) erreicht. Bei Benutzung hoch dotierter Transportschichten ist unter Umständen eine derartige Übergangsschicht nicht notwendig.

Besonders wichtig in derartigen Stapelzellen ist die Balance der erzeugten Ströme in den Einzelzellen, d.h. die Anzahl der absorbierten und in Ladungsträger umgewandelten Photonen. Erfindungsgemäß wird dies durch eine Anpassung der Schichtdicken und/oder der Wahl der Materialien mit entsprechend verschiedenem Absorptionsvermögen gewährleistet.

Die Funktionsweise des Bauelementes wird nachfolgend an Hand des Energieschemas noch näher erläutert. Abb. 3b zeigt die schematische Darstellung der HOMO (highest occupied molecular orbital) und LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) Niveaus am Beispiel einer zweifachen pin-Stapelstruktur. Auch hier ist vereinfachend nur jeweils eine Schicht für Ladungsträgergeneration (aktive Schicht, 3b und 7b), Löchertransport (4b und 8b), Elektronentransport (2b und 6b) dargestellt. Durch das Licht soll nun wiederum in jeder aktiven Schicht ein Exziton erzeugt werden. Dieses kann nun nahezu vor Ort in ein Loch und ein Elektron zerfallen (vgl. interpenetrierende Netzwerke) oder aber auch so weit diffundieren bis es innerhalb der aktiven Schicht an eine trennende Grenzschicht trifft wobei es dissoziiert.

Erfindungsgemäß wird bei einem Diffusionsprozess der Exzitonen gewährleistet, dass nicht getrennte Exzitonen durch die angrenzenden wide-gap Transportschichten reflektiert werden und weiterhin zur Dissoziation, und somit zur Ladungsträgergeneration, zur Verfügung stehen. Die entstandenen Ladungsträger werden durch das eingebaute Feld, welches durch das Angleichen der verschiedenen Fermi-niveaus der n- bzw. p-dotierten Schichten (2b, 6b bzw. 4b, 8b) entsteht, bis an die Grenzen der aktiven Schichten transportiert und können von den Transportschichten übernommen werden.

Vorzugsweise sind die Materialien so zu wählen, dass der Ladungsübergang zwischen aktiver Schicht und den Transportschichten nur für eine Ladungsträgerart (Elektronen zur n-Schicht, Löcher zur p-Schicht) energetisch möglich ist. In einer vorteilhaften Ausführung stoßen hier die Energieniveaus, wie in Abb. 3b dargestellt, iso-energetisch aneinander. Für die jeweils andere Art besteht eine energetische Barriere.

Ladungsträger in den Schichten 2b und 8b können direkt auf den Kontakt 1b bzw. 9b übergehen.

Hierbei wirkt sich die Dotierung der Transportschichten positiv aus, da der Übergang zu Kontakten auch mit nicht ideal angepaßten Austrittsarbeiten durch eine starke Bandverbiegung und somit durch eine Reduzierung der Verarmungszone erleichtert wird (quasi-ohmscher Kontakt). Ladungsträger in den Schichten 4b (Löcher) und 6b (Elektronen) gehen auf die Übergangsschicht (5b) über, wo sie rekombinieren können. Ihr Übergang wird besonders durch den eben erklärten vorteilhaften Einfluss der Dotierung (quasi-ohmscher Kontakt) begünstigt.

Die Konzentration des optischen Feldes zwecks erhöhter Absorption in den aktiven Bereichen durch optimale Wahl optischer Konstanten und Schichtdicken der Transportschichten ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Im Sinne der Erfindung sind die Ladungstransportschichten vorzugsweise dotiert (im Sinne einer elektrisch wirksamen Dotierung). Im Falle molekularer organischer Systeme liegen die molaren Dotierungskonzentrationen typischerweise im Bereich von 1:10 bis 1:10000. Falls die Dotanden wesentlich kleiner sind als die Matrixmoleküle, können in Ausnahmefällen auch mehr Dotanden als Matrixmoleküle in der Schicht sein (bis 5:1). Die Dotanden können organisch oder anorganisch sein.

Aufgrund der Dotierung der Transportschichten ergeben sich wesentliche Punkte der Erfindung. Zum einen werden durch Dotierung die Transporteigenschaften entscheidend verbessert, so dass Verluste (Potentialabfall am Widerstand) minimiert werden. Weiterhin wirkt die Dotierung vorteilhaft auf das Rekombinations- bzw. Generationsverhalten am Übergang zwischen zwei pin-Zellen. Hohe Dotierung bedeutet in diesem Falle auch eine schmale Verarmungszone auf beiden Seiten dieses Übergangs, so dass auch hohe Barrieren leicht (z.B. durch den quantenmechanischen Tunnelprozess) überwunden werden können. Durch Verwendung von wide-gap Materialien ist dieser pn-Übergang zudem nicht photoaktiv und führt damit bei Beleuchtung nicht zum Aufbau einer Gegenspannung, die die nutzbare Photospannung reduzieren würde.

Eine weitere vorteilhafte Ausführung der o.g. Stapelzelle besteht darin, dass am Übergang zwischen zwei pin-Zellen zusätzlich eine Übergangsschicht (u.U. mehrere Schichten) eingebracht ist. Diese kann dünn ausgeführt sein und der zusätzlichen Einbringung von Rekombinationszentren dienen. Insbesondere ist es zweckmäßig, dass diese aus Metallclustern

oder einer ultradünnen Metallschicht besteht.

Zur Demonstration der Funktion der oben genannten pin-Einfachstruktur und einer pin-Zweifachstruktur sind in Abb. 5 je eine Hell- und eine Dunkelkennlinie dargestellt. Abb. 4 gibt die Schichtabfolge der Zweifachstruktur wieder. Die Einfachstruktur entspricht der ersten Teilzelle (beginnend vom Substrat), wobei anstatt der 1nm dicken Goldschicht eine ca. 40nm Goldschicht zur Kontaktierung aufgebracht ist. Die abgebildeten Zellen sind noch in keiner Weise optimiert. Die annähernde Verdoppelung der offenen Klemmspannung (open circuit voltage  $U_{oc}$ ) bestätigt die Funktionsweise.

## Bezugszeichenliste

HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
$E_F$	Ferminiveau
0a,0b	Substrat
1a,1b	Kontaktschicht (meist Transparent)
2a,2b	Transportschicht (wide-gap) (p- bzw. n-dotiert)
3a,3b	aktive Schicht
4a,4b	Transportschicht (wide-gap) (n- bzw. p-dotiert)
5a	Kontaktschicht
5b	Übergangsschicht
6b	Transportschicht (wide-gap) (p- bzw. n-dotiert)
7b	aktive Schicht
8b	Transportschicht (wide-gap) (n- bzw. p-dotiert)
...	
(N-1)b	Transportschicht (wide-gap) (n- bzw. p-dotiert)
Nb	Kontaktschicht

## Patentansprüche

1. Photoaktives Bauelement, insbesondere eine Solarzelle, mit hoher interner Quantenausbeute, bestehend aus einer Folge von organischen Dünnschichten und Kontaktschichten, mit einer oder mehreren dotierten Transportschichten mit einer größeren optischen Bandlücke als die photoaktive Schicht, ausgebildet als eine pi-, ni- oder pin-Dioden-Struktur, welche im relevanten Teil des Sonnenspektrums von 350 nm bis 2000 nm teildurchlässig ist.
2. Photoaktives Bauelement, insbesondere eine Solarzelle, mit hoher interner und externer Quantenausbeute, bestehend aus einer Folge von organischen Dünnschichten und Kontaktschichten, mit einer oder mehreren dotierten Transportschichten mit einer größeren optischen Bandlücke als die photoaktive Schicht, ausgebildet als pi-, ni- oder pin-Dioden-Struktur, die mehrfach vorgesehen ist und im relevanten Teil des Sonnenspektrums von 350 nm bis 2000 nm teildurchlässig ist.
3. Photoaktives Bauelement nach Anspruch 1, wobei die dotierte Transportschicht zum Schutz der i-Schicht vor destruktiven Einflüsse vor, während und nach der Abscheidung von Kontaktschichten vorgesehen ist.
4. Photoaktives Bauelement nach Anspruch 1 und 3, wobei mittels Lichtfallen der optische Weg des einfallenden Lichtes in der aktiven Schicht vergrößert wird und die interne Quantenausbeute in eine hohe externe Quantenausbeute umgesetzt wird.
5. Photoaktives Bauelement nach Anspruch 1, 3 oder 4, wobei die Lichtfalle gebildet wird, indem die dotierte Transportschicht eine glatte Grenzfläche zur i-Schicht und eine periodisch mikrostrukturierte Grenzfläche zum Kontakt aufweist.
6. Photoaktives Bauelement nach Anspruch 1, 3, 4 oder 5, wobei die Lichtfalle gebildet wird, indem das Bauelement auf einem periodisch mikrostrukturierten Substrat aufgebaut ist und die homogene Funktion des Bauelements über die gesamte Fläche durch eine dotierte Transportschicht gewährleistet wird.

7. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1, oder 3 bis 6, wobei die i-Schicht aus mehreren Schichten mit verschiedenen Absorptionsspektren besteht.
8. Photoaktives Bauelement nach Anspruch 2, wobei die i-Schichten der einzelnen pin-Strukturen dieselbe optische Absorption aufweisen und jeweils optisch dünn sind, so dass sie am Absorptionsmaximum mindestens 50 % des Lichts transmittieren.
9. Photoaktives Bauelement nach Anspruch 2, wobei die i-Schichten der einzelnen pin-Strukturen verschiedene optische Absorptionsspektren aufweisen, die sich gegenseitig ergänzen, um einen möglichst breiten Spektralbereich abzudecken.
10. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 2, 8 oder 9, wobei mindestens drei pin-Strukturen vorgesehen sind, die sowohl mehrere optisch dünne i-Schichten mit demselben Absorptionsspektrum, als auch i-Schichten mit verschiedenen, sich ergänzenden Absorptionsspektren umfassen.
11. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 2 oder 9 bis 11, wobei die i-Schicht von mindestens einer der pin-Strukturen aus mehreren Schichten mit verschiedenen Absorptionsspektren besteht.
12. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 2 oder 9 bis 11, wobei die verlustarme Rekombination in Sperrrichtung oder Generation in Durchlassrichtung an den Übergängen zwischen den einzelnen pin-Strukturen durch eine oder eine Kombination der folgenden Schichten oder Schichteigenschaften begünstigt wird, in dem
  - a) die n-Schicht oder p-Schicht in der Nähe des Übergangs eine hohe Dotierungsdichte aufweist
  - b) zwischen der p-Schicht der n-ten pin-Struktur und der n-Schicht der n+1-ten pin-Struktur eine oder mehrere hochdotierte Schichten aus einem anderen organischen oder anorganischen Halbleitermaterial eingebracht sind
  - c) zwischen der p-Schicht der n-ten pin-Struktur und der n-Schicht der n+1-ten pin-Struktur eine transparente oder semitransparente Schicht aus einem Metall, einem Salz oder einem

anderen anorganischen Material (z.B. TCOs) eingefügt ist, oder

d) zwischen der p-Schicht der n-ten pin-Struktur und der n-Schicht der n+1-ten pin-Struktur eine Schicht aus Nanoklustern eines Metalls, eines Salzes oder eines anderen anorganischen oder organischen Materials eingebracht ist.

13. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 2 oder 9 bis 11, wobei die Morphologie der Übergänge zwischen der n-ten und der n+1-ten pi-, ni- bzw. pin-Struktur durch eine oder eine Kombination der folgenden Schichten oder Schichteigenschaften begünstigt wird, in dem

a) zwischen der p-Schicht der n-ten pin-Struktur und der n-Schicht der n+1-ten pin-Struktur eine Schicht eines Metalls, eines Salzes oder eines anderen anorganischen oder organischen Materials eingebracht ist, um als Diffusionssperre für Dotanden oder andere nachfolgende Materialien zu dienen

b) zwischen der p-Schicht der n-ten pin-Struktur und der n-Schicht der n+1-ten pin-Struktur zum Zwecke eines induzierten Wachstums der nachfolgenden Schichten eine Schicht eines Metalls, eines Salzes oder eines anderen anorganischen oder organischen Materials oder eine Schicht aus Nanoklustern eines Metalls, eines Salzes oder eines anderen anorganischen oder organischen Materials eingebracht ist

c) zwischen der p-Schicht der n-ten pin-Struktur und der n-Schicht der n+1-ten pin-Struktur zum Zwecke des Schutzes gegenüber der darauffolgenden Schichten eine Opferschicht eines organischen oder anorganischen Materials eingebracht ist.

14. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 2 oder 9 bis 14, wobei zwischen der p-Schicht der n-ten pin-Struktur und der n-Schicht der n+1-ten pin-Struktur ein transparenter oder semitransparenter Kontakt zur individuellen Kontaktierung der einzelnen pin-Strukturen eingefügt ist.

15. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 2 oder 9 bis 15, bei dem die hohe interne Quantenausbeute durch Verwendung von Lichtfallen mit einer hohen externen Quantenausbeute erreicht wird.

16. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 2 oder 9 bis 16, wobei das Kontaktmaterialien aus hochtransparenten ITO, anderen TCOs wie ZnO, leitfähigen Polymeren oder semitransparenten dünnen Metallschichten besteht.
17. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 2 oder 9 bis 16, wobei die Dicke der Schichten, insbesondere der i-Schichten so gewählt ist, dass alle pin-Strukturen unter Berücksichtigung der Verteilung des optischen Feldes in dem photoaktiven Bauelement denselben Photostrom liefern.
18. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei p aus mindestens einer p-dotierten Schicht (p-Schicht), i aus mindestens einer im elektrischen Sinne undotierten oder nur vergleichsweise gering dotierten Schicht (i-Schicht), von denen mindestens eine Photonen absorbiert und zur Generation des Stromes beiträgt (photoaktiv), und n aus mindestens einer n-dotierten Schicht (n-Schicht) besteht.
19. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 18, wobei die Gesamtstruktur mit einem transparenten und einem reflektierenden Kontakt versehen ist.
20. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei die Kontakte aus Metall, einem leitfähigen Oxid, insbesondere ITO, ZnO:Al oder anderen TCOs oder einem leitfähigen Polymer, insbesondere PEDOT:PSS bestehen.
21. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei die Dicke der n- bzw. p-Schichten so gewählt ist, dass die Position der i-Schicht in Bezug auf die Feldstärkeverteilung des optischen Feldes optimiert ist.
22. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 21, wobei die Generation des Photostroms in der i-Schicht auf einem oder einer Kombination der folgenden Wirkprinzipien beruht:
- a) Absorption von Photonen mit daraus resultierender Exzitonenbildung und Trennung der Exzitonen in freie Ladungsträger durch ein elektrisches Feld
  - b) Absorption von Photonen in einem ersten Material mit daraus resultierender

Exzitonenbildung, Diffusion der Exzitonen an eine Grenzfläche zu einem weiteren Material und Trennung der Exzitonen in freie Ladungsträger an der Grenzfläche.

c) Absorption der Photonen durch eine oder mehrere Komponenten eines mehrkomponentigen Materials, das zumindest aus den Komponenten K1 und K2 besteht, Trennung der auf K1 oder K2 entstandenen Exzitonen in Elektronen auf K1 und Löcher auf K2 und Abtransport der Ladungsträger in einem interpenetrierenden Netzwerk der beiden Komponenten.

d) Generation entsprechend 22c) in einer Schicht oder einem Schichtsystem, welches mindestens eine p- oder n-dotierte mehrkomponentige Schicht umfaßt.

23. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 22, wobei die Dotierungsdichte in einer oder mehreren der photoaktiven Schichten (3a bzw. 3b, 7b usw.) oder Transportschichten (2a, 4a bzw. 2b, 4b, 6b, 8b usw.) einen Gradienten aufweist, wobei die Dotierungsdichte in den Transportschichten in Richtung der aktiven Schicht sinkt.
24. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 23, wobei die Komponenten in den photoaktiven Schichten, insbesondere auch Mischschichten, aus organischen Materialien bestehen.
25. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei mindestens ein Dotand ein anorganisches Material, insbesondere ein Alkalimetall ist.
26. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 25, wobei mindestens ein Anteil in der photoaktiven Schichten (3a bzw. 3b, 7b usw.) ganz oder teilweise aus anorganischen Materialien besteht.
27. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 26, wobei mindestens ein Anteil der Ladungstransportschichten (2a, 4a bzw. 2b, 4b, 6b, 8b usw.) ganz oder teilweise aus anorganischen Materialien besteht.
28. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 27, wobei für die p-Dotierung der Löchertransportschichten organische Akzeptormoleküle verwendet werden, insbesondere Moleküle aus der Klasse der Chinone, Tetracyanochinodimethane (TCNQ-Derivate wie F4-

TCNQ), Dicyanochinodiiimine (DCNQI-Derivate) und entsprechende Derivate höherer Chinone (Naphtho- und Anthrochinonderivate).

29. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 28, wobei als Wirtsmaterial für die p-Transportschichten ein Material aus den folgenden Materialklassen verwendet wird:

- a) Derivate von Tetraphenyldiamin (TPD), insbesondere solche TPD Derivate, deren Ionisierungsenergie durch elektronenschiebende Substituenten wie Methoxy- oder Methylgruppen erniedrigt wird, sowie deren Spiro-Derivate.
- b) Triphenylamin-Derivate, insbesondere Derivate von Tris(Diphenylamino)-Triphenylamin (TDATA), Triaminophenyl-Derivate, Triphenylbenzen-Derivate und
- c) Oligomere, die durch Verwendung von Thiophenringen Donorcharakter erhalten, insbesondere Oligothiophene
- d) Derivate von Oligo-para-Phenylene-Vinylene (OPPV)
- e) Porphyrine oder Phthalocyanine
- f) Perylen oder Terryenderivate

30. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 29, wobei als Wirtsmaterial für die n-Transportschichten ein Material aus den folgenden Materialklassen verwendet wird:

- a) Derivate von Perylen- oder Naphthalen-Tetracarbonsäure-Diimid (PTCDI, NTCDI), Dianhydrid (PTCDA, NTCDA) oder -Bisimidazol (PTCBI, NTCBI)
- b) Fullerene wie C<sub>60</sub> oder C<sub>70</sub> und deren Derivate
- c) Phthalocyanine oder Porphyrine, deren Elektronenaffinität durch elektronenziehende Substituenten wie Fluor oder Chlor erhöht wurde.
- d) Chinone
- e) Oligomere mit durch Substituenten wie Fluor, Chlor, CF<sub>3</sub>, CN etc. erhöhter Elektronenaffinität, z.B. perfluorierte Oligophenyle
- f) Oxadiazol-Derivate

31. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 30, wobei die n-Dotierung der n-Transportschichten entsprechend des in Patentantrag Werner et.al. („Dotiertes Organisches

Halbleitermaterial sowie Verfahren zu dessen Herstellung“, Anmeldungs-Nr.: 2661977) beschriebenen Verfahrens realisiert wird.

32. Photoaktives Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 31, wobei in den photoaktiven Schichten (3a bzw. 3b, 7b usw.) vorwiegend donorartige Substanzen aus den in Anspruch 30 erwähnten Materialklassen und vorwiegend akzeptorartige Substanzen aus den in Anspruch 30 erwähnten Materialklassen enthalten sind.

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

Abbildung 1

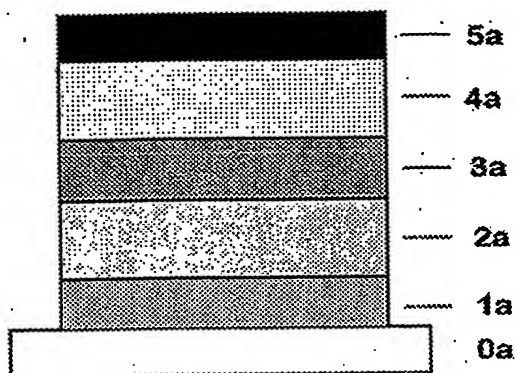


Abbildung 2

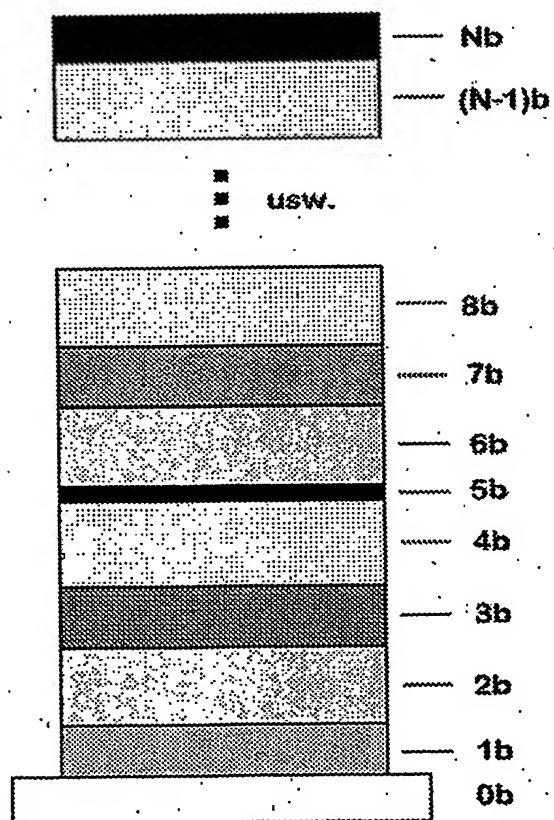


Abbildung 3a

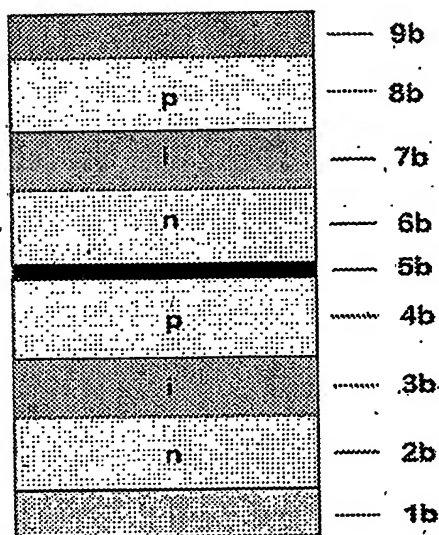


Abbildung 3b

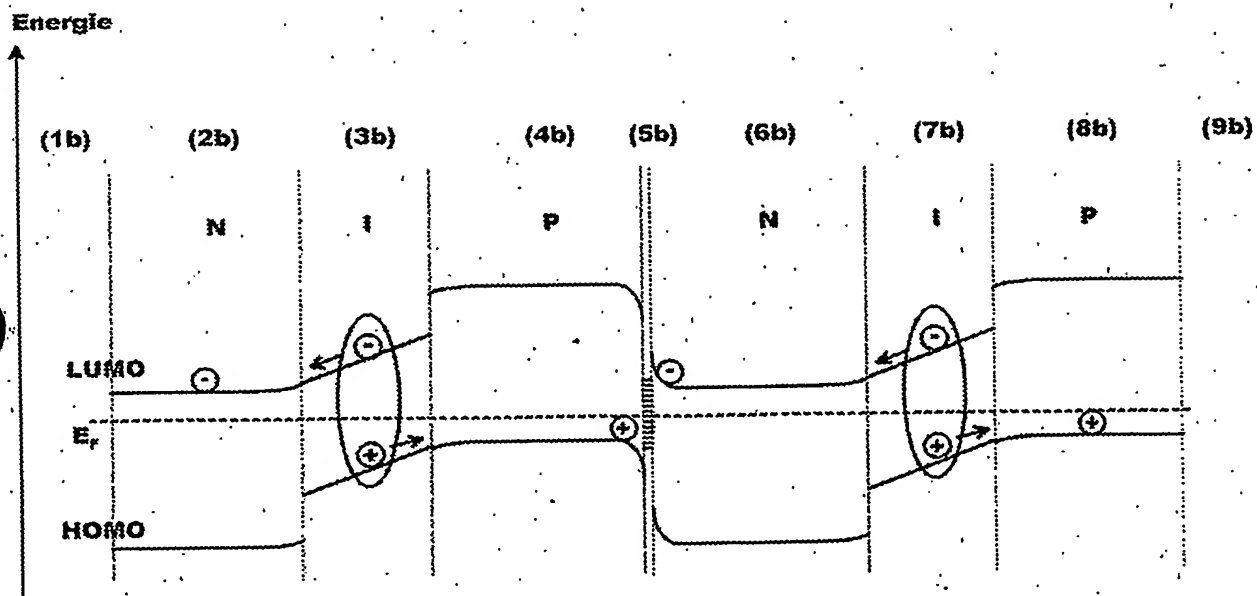


Abbildung 4

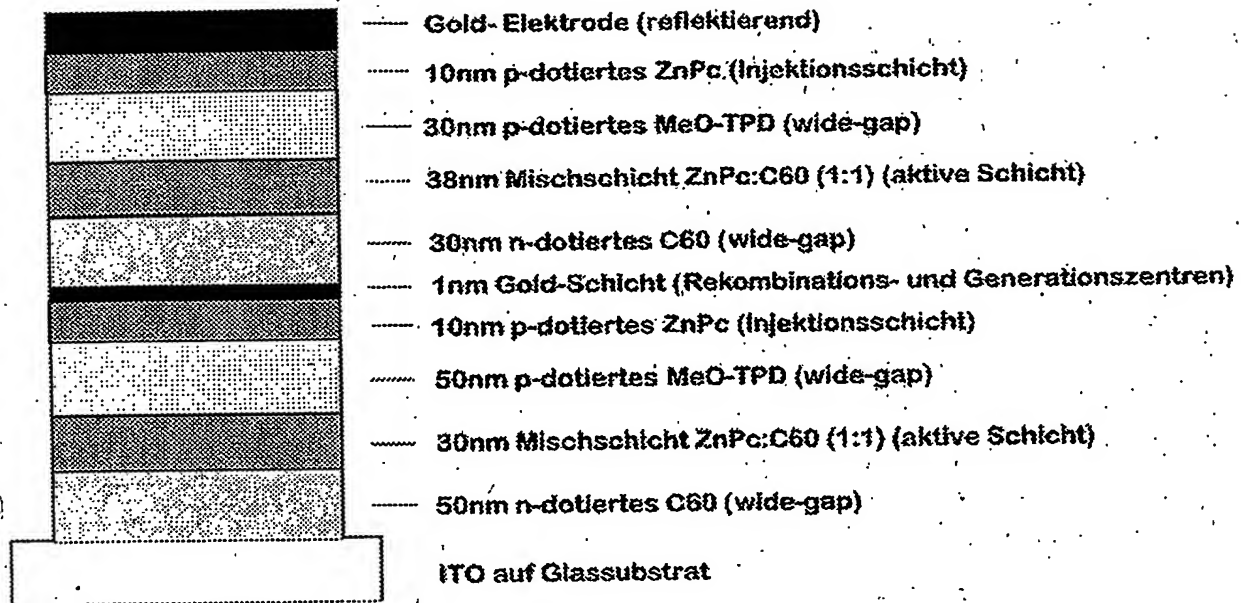


Abbildung 5

